

obvious over Seo et al. (US 5,240,665) in view of Ishii et al. These rejections are respectfully traversed. Reconsideration and withdrawal thereof are requested.

In Applicants' invention, the cellulose acetate has at least one characteristic selected from those described in (i)-(iii) of instant claim 1. According to characteristic (i), at least one carboxyl group derived from cellulose (optionally including hemicellulose) as a raw material is a free carboxyl group.

According to characteristic (ii), the carboxyl group derived from a cellulose or hemicellulose as a raw material can be in the form of an acid having a specific pKa, or the metal salt of such an acid. By having a specific pKa, the acid will act as a stronger acid than the carboxyl group of the cellulose acetate. Further support for this argument is attached hereto in the "Cellulose Handbook" pages 258-259. This reference describes that the amount of a carboxyl group in cellulose is determined by an ion-exchange reaction of the cellulose with calcium acetate to generate acetic acid from the calcium acetate (as well as generating a calcium salt of the carboxyl group in the cellulose), and titrating the residual calcium ion using EDTA and a buffer solution. This demonstrates that a stronger acid than acetic acid is required in order to retain a carboxyl group of cellulose acetate, which is derived from a raw material cellulose, as a free carboxyl group. If the acidity of the acid is too strong, the cellulose acetate may deteriorate.

According to characteristic (iii), the cellulose acetate can contain an alkali metal or an alkaline earth metal, wherein the total content of the alkali metal and the alkaline earth metal in 1 gram of the cellulose acetate is 5.5×10^{-6} equivalent or less in terms of the ion equivalent. Both Ishii and Seo fail to teach the characteristics (i)-(iii) of the present invention.

Ishii describes a process for making modified cellulose acetate which comprises forming or molding a mixed cellulose ester. The ester is made by esterifying (a) cellulose with (b) acetic acid and (c) polybasic carboxylic acid. The molded product is then treated with a liquid treating agent which consists of an aqueous solution of a water-soluble, polyvalent metal salt. According to Ishii, the mixed ester of cellulose is treated with a divalent or higher metal salt in order to increase the solvent resistance. See Ishii, column 2, lines 37-41.

Seo describes a process for producing cellulose acetate fibers wherein cellulose acetate, acetone, a metal oxide precursor, acid and water are mixed to form a solution which is then filtered and spun. According to Seo, the cellulose acetate fiber is produced from a cellulose acetate/acetone dope solution by a dry spinning technique. See column 1, lines 31-34.

Both Ishii and Seo fail to disclose or suggest that the cellulose acetate can have a free carboxyl group which is obtained from the reaction of a cellulose, which may contain a hemicellulose, with acetic anhydride, which is substantially free

from a polybasic carboxylic acid, in the presence of a sulfuric acid catalyst.

Additionally, Ishii teaches that in order to increase solvent resistance, the carboxyl groups derived from the polybasic carboxylic acid residue should be used for crosslinking with a polyvalent metal in order to form a molded object. The resulting molded object has improved solvent resistance and is insoluble in an organic solvent. Therefore, Ishii fails disclose or suggest a cellulose acetate which is soluble in an organic solvent as well as having a free carboxyl group. Seo also fails to teach this feature of the present invention. Accordingly, the combination of Ishii and Seo do not make Applicants' invention *prima facie* obvious.

Further, since the cellulose acetate according to the present invention has a free carboxyl group and is soluble in an organic solvent, a dope containing this cellulose acetate exhibits improved spinnability properties. A film obtained by casting the dope also exhibits significantly improved releaseability properties. Neither Ishii nor Seo appreciate these benefits. In fact, Seo describes that the addition of the metal acid precursor to a cellulose ester solution increases the production speed since the viscosity of the solution is reduced.

Thus, Seo fails to teach that a free carboxyl group improves the releaseability of a film as Applicants' have discovered.

Inasmuch as Ishii and Seo do not make the presently claimed

Serial No.: 09/145,987

invention *prima facie* obvious, and the defects are not cured by their combination, the rejection of claims 1-13 and 15-22 under 35 U.S.C. § 103(a) over these cited references should be withdrawn.

If the Examiner has any questions concerning this application, he is requested to contact the undersigned at (703) 205-8000 in the Washington, D.C. area.

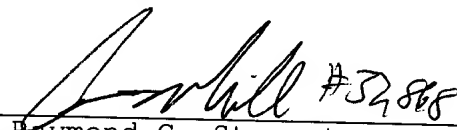
If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. § 1.16 or under 37 C.F.R. § 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP



By

 #32,868
Raymond C. Stewart
Reg. No. 21,066

P. O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

RCS/LOL

Attachment: "Cellulose Handbook" (pages 258-259, edited by H. Sohue and N. Migita, published by Askura-Shoten; Japan (1963)).

化学・工業

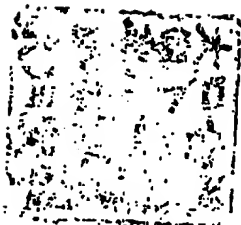
セロースハイドラツト

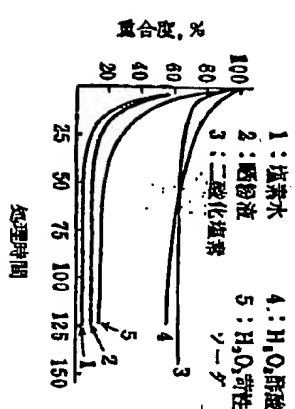
寛 江 祖 父
彦 伸 田 集 編 右



回

朝倉書店





下を測定し 8.19 図に示すごとき結果を得た(原料セルロース重合度=100とし)。

α. セルロースの酸化度の測定法
セルロースの酸化度は吸光度、カルボキシル基およびカルボキシル基を定量してきめる。

1. 酵素吸光度 Birtwell 法は酸化セルロース 0.1g を重クロム酸カリウム溶液 25cc、過硫酸 10cc、水 5cc の混合液に入れ逆流装置の瓶で 1 時間煮沸し水で希釈し 100cc とし、その 25cc を 0.1N の硫代鉄アモニウムで滴定する。指示薬にはフェリジン化カリウムをメジウム外指示薬として用いる。純粋の $C_6H_{10}O_5$ を CO_2 とに酸化するには $6O_2$ 、すなわち $4K_2Cr_2O_7$ を要するからこの計算量との差から吸光度を計算する。

2. カルボキシル基測定 銅価によってカルボキシル基の比較量を示すことができるが定量法としては不完全である。塩酸とピロキソルアミン溶液は銅価より定量的である。pH5 の塩酸とピロキソルアミン溶液はカルボキシル基とつぎのごとく結合し HCl を遊離するから塩酸を定量しカルボキシルを計算する。



この方法では $-CHO$ と $C=O$ の合計であるがアルデヒドとケトンの分別定量としては Bergmann¹¹⁾ や Nevell¹²⁾ の提案がある。Bergmann らはヨウ素の炭酸ナトリウム溶液がケトンの CO では還元されないがアルデヒドの CHO に Y の



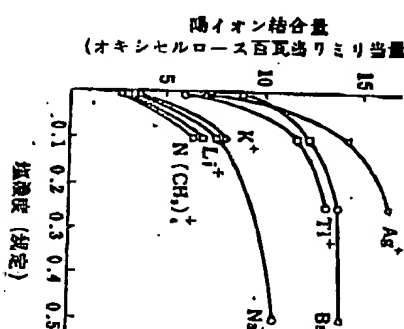
となることを利用し、0.05N、1液 pH=9.2、25°C、6 時間処理で還元されるヨウ素を測定した。CHO 1M には NI_2I を要する。Nevell は亜塩素酸 $HClO_2$ がケトンを酸化せずアルデヒドを酸化し $COOH$ とすることを利用し約 7.5g オキシセルロースを 0.5M $NaClO_2$ と 0.5M H_3PO_4 との酸性亜塩素酸ナトリウム液 375cc で 25°C で、6 時間処理し増加 $COOH$ から CHO を計算した。オキシセルロースの一部も溶解し、 $COOH$ がかえって減少する場合は別試料で重量法の補正が必要である。

3. カルボキシル基定量 メチレンブルー一面で大体の定量はできるしカルボキシル基はアルカリで直接滴定もできる。Nevell はオキシセルロース 0.25g を塩化ナトリウム 25g / 液 40cc を含む 0.1N 水酸化ナトリウムで 20°C、0.5~18 時間処理し過剰の水酸化ナトリウムをフロモクロソールブルー指示薬で 0.2N 塩酸で逆滴定した。Davidson Nevell¹³⁾ は酢酸カルソウム法を提案した。すなわち $COOH$ を酢酸カルソウムによりカルソウム塩として遊離する酢酸をメチレンブルーとチモールブルー混合液を指示薬として滴定する方法である。著者¹⁴⁾ らはこれを改良し塩酸メチレンブルー 0.5~1g を秤量し、50cc の酢酸液につけ $COOH$ を $COOCH_3$ としたのち硝子瓶でこし、稀塩酸で洗った後、酢酸カルソウムで 0.34 millimolar の石灰過剰溶液で処理し過剰し濾液を洗った後 EDTA (エチ

レンジアミンテトラアセチル(アゾ)と pH 緩衝液で Eriochrom Black T を指示薬として滴定する微量 $COOH$ 基の定量法を提案している。

オキシセルロースの性質は主に重合度の低下とカルボキシルおよびカルボキシル基の増加によるものである。セルロースの OH 基が酸化して CHO , CO , $COOH$ 基を生じ、一般にこれらの基が共存し OH 基が減少している。OH 基が一部失われているから正常セルロースのトリエステルは作り得ない。CHO は還元性を与え、CHO の多いオキシセルロースは還元性オキシセルロースでアルカリ不安定である。また $COOH$ 基の多いオキシセルロースは酸型オキシセルロースでイオン交換性を示す。次亜塩素酸酸化のオキシセルロースが遊離溶液から金属イオンを結合する量は pH および塩濃度に関係する。Davidson によると pH=3.5 の塩酸溶液から次亜塩素酸酸化オキシセルロースの吸着結合量は 8.20 図のごとし。すなわち 0.01N 塩濃度における酢酸根イオンは $N(CH_3)_4^+$ 、 Li^+ 、 Ca^{++} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Ba^{++} 、 Ca^{++} である。酸型オキシセルロースは不安定でセルロースの $COOH$ 基によりグリコシド結合が加水分解を起し解面を増加し、流動度を高め、カルボキシル基含量を低下する。

8.19 図



Davidson Staudinger は過ヨウ素酸酸化および亜塩素酸酸化セルロースを水、塩化ナトリウム液、水酸化ナトリウム液で 90°C で 24 時間処理したときの処理前後におけるカルボキシル基含量 (メチレンブルー法による) 流動度、解面を測定しつぎの結果を得た。

8.11 表 オキシセルロースの $NaCl$ 、 $NaOH$ 処理効果、処理温度 90°C、処理時間 24 時間

処 理 液	カルボキシル基含量		流 動 度		解 面	
	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
水	6.85	4.06	12.5	24.1	0.15	0.33
	0.2M $NaCl$ pH 6.6	6.85	12.3	18.3	0.15	—
0.1N $NaOH$	6.85	6.31	12.5	20.6	0.15	—
	11.7	7.7	17.7	48.5	0.39	1.45
0.2M $NaCl$ pH 6.6	13.7	11.9	17.7	27.1	—	—
	13.7	12.4	17.7	27.0	—	—

カルボキシル基の減少はグリコシド結合の加水分解がカルボキシル基に近接した部分で起こり、水に可溶性の断片としてカルボキシル基の大きいものと考えられ、実際に亜塩素酸オキシセルロースは 90°C 水溶液で pH=3.5 にもなる。

—の非融合型.....	63	リソト.....	22, 83
—の不純質性.....	54	リソニン工業の歴史.....	5
—の分解反応.....	60		
—の分子量.....	54		
—のイオン化.....	56		
—のZ基.....	59, 97	溶解法による熱伝導度の試験.....	607
—のX基.....	59, 97, 104	溶解法.....	95
—のX線図.....	55	溶媒抽出物の定置.....	574
—誘導体.....	55	レオグラム.....	523
リゾノスルホソル.....	58	レオロジ.....	527
—塩.....	96	レジノール.....	75
リゾイソ.....	235	レジノソノール.....	75
リゾラ.....	110, 111	レジノ.....	75
硫化ナトリウム.....	112	Resilience.....	603
硫化反応.....	405, 590	Röder 法による摩擦係数測定.....	605
硫酸エスナル.....	199	レーヨンス.....	419, 423, 428, 430
硫酸塩バルナ.....	323	レーヨンスデーツル.....	429, 430
硫酸塩法.....	103, 170	—析出法.....	424
工業化.....	89, 103	レーヨンスの物性.....	145
蒸気.....	5	レーヨンスバルナ.....	120
蒸気波.....	105, 106	鋼条機 (3オーバー4).....	151
—の粘性度.....	104	連続浸漬法.....	409
—の活性アルカリ.....	105	連続浸漬機.....	408
—の活性度.....	105	連続浸漬機.....	420, 421
—の全アルカリ.....	105		
—の全アルカリ.....	105		
—の薬品回収.....	107		
—の有効アルカリ.....	105, 106		
—の硬化度.....	105, 106		
硫酸紙.....	186		
硫酸セルロース.....	279		
硫酸によるセルロースの酢酸化.....	295		
硫酸リタニソ.....	51		
粒子.....	136		
流出粒度計.....	471		
流動粘度計.....	514		
流動分岐.....	543		
リソ酸セルロース.....	279, 323		
リソ樹脂系塩酸.....	480		
リソター.....	22, 84, 120		

ル

溶解法による熱伝導度の試験.....	607
溶解法.....	95
溶媒抽出物の定置.....	574
レオグラム.....	523
レオロジ.....	527
レジノール.....	75
レジノソノール.....	75
レジノ.....	75
Resilience.....	603
Röder 法による摩擦係数測定.....	605
レーヨンス.....	419, 423, 428, 430
レーヨンスデーツル.....	429, 430
—析出法.....	424
レーヨンスの物性.....	145
レーヨンスバルナ.....	120
鋼条機 (3オーバー4).....	151
連続浸漬法.....	409
連続浸漬機.....	408
連続浸漬機.....	420, 421

ロ

ル.....	74
老成.....	251
連続浸漬.....	415
連続浸漬.....	354
連続浸漬.....	592
ロジソサイス.....	177
ローラーカード.....	150
ローラープレス.....	409
Raoul の法則.....	506

ヲ

ヲ.....	83
—の歴史.....	5
—のリソター.....	213
薬バルナ.....	114

化学・工業

セルロースバルナック

定価 1800 円

昭和31年1月10日 初版発行



編 著 者 堀 父 江 寛
 発 行 者 堀 右 田 伸 彦
 印 刷 者 堀 朝 倉 敏 造
 林 清 市
 東京都中央区本町3の2

発 行 所

株式会社 堀 朝 倉 敏 造
 東京都港区東五軒町55
 電話東京三〇局 (30) 0145 (代)
 社 務 口 用 東京 8873 番